



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 3月16日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-073409

出 願 人
Applicant (s):

株式会社東芝

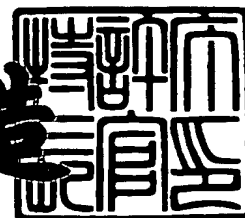
RECEIVED
MAY 16 2001
TECHNOLOGY CENTER 2800

RECEIVED
MAY 24 2001
TC 1700

2001年 1月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3110561

【書類名】 特許願

【整理番号】 9FB0020281

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/584

【発明の名称】 窒化ケイ素製耐摩耗性部材およびその製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 株式会社東芝 京浜事業所内

【氏名】 小松 通泰

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100083161

【弁理士】

【氏名又は名称】 外川 英明

【電話番号】 (03)3457-2512

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010261

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化ケイ素製耐摩耗性部材およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化ケイ素75～97重量%、長軸径が $1\mu\text{m}$ 以下の窒化チタン粒子を0.2～5重量%、およびSi-希土類元素-Al-O-N系化合物からなる粒界相を2～20重量%含有することを特徴とする窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項2】 該窒化チタン粒子が単独に粒子分散していることを特徴とする請求項1に記載の窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項3】 該窒化チタン粒子が丸みを帯びた形状であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項4】 窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差が $0.2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項5】 窒化チタンは窒化ケイ素および粒界相に固溶していないことを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の耐摩耗性部材。

【請求項6】 気孔率が0.5%以下、最大気孔径が $2\mu\text{m}$ 以下、3点曲げ強度が100MPa以上、破壊靱性値が $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項7】 スラスト型軸受試験機を用い、相手材がSUJ2鋼球、荷重400Kg、回転数1200rpmの条件下で、窒化ケイ素製耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの転がり寿命が繰り返し回数で 1×10^8 回以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項8】 耐摩耗性部材がボール形状であることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項9】 圧碎強度が200MPa以上、破壊靱性値が $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上、スラスト型軸受試験機を用い、相手材がSUJ2鋼板、一球当りの最大接触応力5.9GPa、回転数1200rpmの条件下で、窒化ケイ素製ボールの表面が剥離するまでの転がり寿命が400時間以上であることを特徴とする請求項8記載の窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項 1 0】 粒界相構成成分として、希土類元素を酸化物に換算して0.5～10重量%、アルミナを0.1～5重量%、窒化アルミニウムを5重量%以下含有することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 9 のいずれかに記載の窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項 1 1】 耐摩耗性部材は転がり軸受け部材である請求項 1 ないし請求項 1 0 のいずれかに記載の窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項 1 2】 窒化ケイ素焼結体中に、長軸径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の窒化チタン粒子を0.2～5重量%含有すると共に、窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする窒化ケイ素製耐摩耗性部材。

【請求項 1 3】 酸素を1.7重量%以下、 α 相型窒化ケイ素を90重量%以上含有し、平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の窒化ケイ素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して0.5～10重量%、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の酸化チタンを0.1～5重量%、アルミナを0.1～5重量%、窒化アルミニウムを5重量%以下添加した原料混合体を成形して成形体を調整し、得られた成形体を脱脂後、温度 1600°C ～ 1900°C で焼結する際に温度 1300°C ～ 1450°C で途中保持することを特徴とする窒化ケイ素製耐摩耗性部材の製造方法。

【請求項 1 4】 焼結後、300気圧以上の非酸化性雰囲気下 1600°C ～ 1850°C でHIP処理を行うことを特徴とする請求項 1 3 記載の窒化ケイ素製耐摩耗性部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は窒化ケイ素を主成分とする耐摩耗性部材およびその製造方法に係わり、耐摩耗性、特に転がり寿命特性が優れた転がり軸受け部材として好適な窒化ケイ素製耐摩耗性部材およびその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

耐摩耗性部材には、例えば軸受け部材、圧延用等の各種ロール材、コンプレッサ用バーン、ガスタービン翼、カムローラ等のエンジン部品などの様々な分野が

存在する。このような各種分野の耐摩耗性部材には、従来からセラミックスが用いられており、特に窒化ケイ素は耐摩耗性が優れていることから好んで使用されている。

【0003】

従来の窒化ケイ素焼結体の組成としては特開昭59-182276号（東芝）にあるような窒化ケイ素－希土類酸化物－酸化アルミニウム系、窒化ケイ素－希土類酸化物－酸化アルミニウム－酸化チタニウム系等が知られている。上記組成における希土類酸化物等の焼結助剤は、焼結中にSi－希土類元素－Al－O－N等の化合物からなる粒界相（液相）を生成させ、焼結体を緻密化し高強度化を可能とするために添加されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来組成に基づき製造された窒化ケイ素焼結体では、曲げ強度や破壊靱性値、耐摩耗性が向上しているもののまだ充分ではなく、特に優れた摺動特性を必要とする転がり軸受け部材等の耐摩耗性部材については更なる改良が要請されている。

【0005】

本発明は上記のような課題要請に対処するためになされたものであり、高強度、高靱性特性に加えて、特に摺動特性が優れた耐摩耗性部材およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【問題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するため、従来の窒化ケイ素焼結体を製造する際に、一般的に使用されていた窒化ケイ素原料粉末の種類、焼結助剤や添加物の種類および添加量、焼成条件を種々変えて、それらの要素が焼結体の特性に及ぼす影響を実験により確認した。

【0007】

その結果、微細な窒化ケイ素原料粉末に希土類酸化物、微細な酸化チタン、アルミナ、必要に応じて窒化アルミニウムを所定量ずつ添加した原料混合体を成形脱

脂し、得られた成形体を所定の条件で焼結したとき、または焼結した後、所定の条件でHIP処理したときに高強度、高靱性特性に加えて、特に摺動特性の転がり寿命が優れた窒化ケイ素焼結体を得られることが判明した。

【0008】

特に、微細な酸化チタンを用いること並びに焼結中に特定の温度範囲にて保持処理時間を設けることにより、窒化ケイ素焼結体中に分散する窒化チタンの分散状態を制御することを可能としたものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の窒化ケイ素製耐摩耗性部材並びにその製造方法の実施の形態について説明する。

【0010】

本発明の窒化ケイ素製耐摩耗性部材は、窒化ケイ素75～97重量%、長軸径1 μ m以下の窒化チタン粒子を0.2～5重量%、およびSi-希土類元素-Al-O-N系化合物からなる粒界相を2～20重量%含有することを特徴とするものである。

【0011】

窒化ケイ素の量が75重量%未満であった場合、最終的に窒化チタンを形成する成分を含めて焼結助剤の量が多くなりすぎ、焼結体の曲げ強度、破壊靱性、転がり寿命等の耐摩耗性が劣化する。逆に、窒化ケイ素の量が97重量%を超える場合は添加される焼結助剤の量が少ないことから、焼結助剤を添加する効果を十分得られなくなる。従って、窒化ケイ素の量は75～97重量%、好ましくは80～95重量%である。

【0012】

次に窒化チタンについて説明する。本発明の窒化チタンは窒化ケイ素焼結体中において、長軸径が1 μ m以下、含有量0.2～5重量%である。

窒化ケイ素焼結体中の窒化チタンの長軸径が1 μ mを超えると、焼結体の曲げ強度、破壊靱性、転がり寿命を低下させてしまう。後述するように本発明の窒化ケイ素製耐摩耗性部材には粒界相が存在するものであり、窒化チタン

の粒径があまり大きいと粒界相のつながりを局所的に遮断してしまうことになるため好ましくない。

【0013】

また、粒界相への悪影響を考慮すると窒化チタン粒子どうしが凝集している状態は好ましくなく、窒化チタン粒子が単独で分散している状態が好ましい。「凝集している状態」とは、窒化チタン粒子どうしが直接接触している状態である。窒化チタン粒子は粒界相を強化する機能を有するが、このような凝集個所が存在すると耐摩耗性部材として摺動衝撃を受けたときに応力の受け方にばらつきが生じてしまうため転がり寿命を低下させてしまうこととなる。

【0014】

このような窒化チタンの影響を考慮すると窒化チタン粒子の長軸径は $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下となる。なお、本発明における長軸径とは窒化チタン粒子における最も長い対角線の長さを示すものである。立体的に窒化チタン粒子の大きさを測定できれば問題ないが、簡易的には任意の単位面積 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の拡大写真を撮り、この拡大写真中に存在する窒化チタン粒子の最も長い対角線を長軸径とする方法が好ましい。特に、後述するような丸みを帯びた窒化チタン粒子を用いる場合は、拡大写真を用いた測定方法が有効である。

【0015】

このような拡大写真を用いた測定は本発明において、窒化チタンの長軸径、長軸径と短軸径の差の測定、さらには後述する気孔率、最大気孔径の測定にも有効であり、各測定値の算出には任意の単位面積 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ を少なくとも3ヶ所測定し、その平均値により算出することが好ましい。拡大写真の倍率は2000倍以上あれば十分である。

【0016】

また、長軸径と短軸径の差が $0.2\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。長軸径と短軸径の差が大きくなると、窒化チタン粒子の形状が実質的に長楕円形状になってしまい粒界相への影響にばらつきが生じてしまうことになり窒化ケイ素焼結体中に強度等の各種特性にばらついた場所ができてしまうことから好ましくない。

【 0 0 1 7 】

このため本発明では窒化チタン粒子の形状について、長軸径と短軸径の差が0.2 μ m以下の実質的に真球形状を示すものを適用することが好ましく、このような窒化チタン粒子を分散させることにより粒界相の強化および粒界相中での窒化チタンの影響のばらつきを制御するものである。

【 0 0 1 8 】

なお、窒化チタン粒子の短軸径とは前述の長軸径とは逆に最も短い対角線の長さを示すものであり、長軸径と同様の方法で測定可能である。

【 0 0 1 9 】

窒化チタンの含有量は、0.2～5重量%、好ましくは0.5～4重量%である。窒化チタンの含有量が0.2重量%未満であると含有した効果が得られず、逆に5重量%を超えるようであると含有量が多くなりすぎ焼結体の曲げ強度、破壊靱性、転がり寿命を低下させてしまう。

【 0 0 2 0 】

本発明においては窒化チタンを所定量含有していれば特に問題はないが、例えば繊維、ウイスキーのような角のある窒化チタン粒子はあまり好ましくない。従来から繊維強化を行った窒化ケイ素焼結体はあるが、例えばガスタービン翼のように直接摺動部を持たない構造材料であれば問題ないが、例えば軸受け部材、具体的にはベリングボールのように窒化ケイ素焼結体の表面がそのまま摺動面となるような場合は摺動面に繊維やウイスキーが剥き出しになってしまうことから、そこが破壊起点となりかえって転がり寿命を低下させてしまう。

【 0 0 2 1 】

従って、角の無い丸みを帯びた窒化チタンを含有していることが好ましいこととなる。角の無い丸みを帯びた窒化チタンとしては、予めこのような窒化チタン粉末を用いてもよいし、チタンの酸化物、炭化物、窒化物、硼化物、珪化物の少なくとも1種のチタン化合物粉末を添加し、焼結時にチタン化合物粉末を窒化チタンに変換させることも有効である。

【 0 0 2 2 】

特に、酸化チタン粉末は酸化物であるため化学的に安定であることから取扱い

が容易であり、さらに焼結体の強度向上には特に優れた効果を発揮する。

通常、窒化ケイ素焼結体を焼結する際は、所定形状の窒化ケイ素成形体を作製した後焼結することになる。

【 0 0 2 3 】

焼結時に酸化チタン粉末が窒化チタンへと窒化される窒化段階に伴い、不要となった酸化チタンの酸素は粒界相と反応して、粒界相の融点を下げさらに緻密化を促進する機能を有するため実質的に窒化ケイ素焼結体の強度を向上させる。このような現象は酸化物が最も効果を得易いので好ましい。

【 0 0 2 4 】

なお、「角の無い丸みお帯びた」とは、窒化チタン粒子の任意の方向から観察した際、窒化チタン粒子の表面に 90° 以下の鋭角状の凸部がないことを示すものである。通常の粒子は微視的には表面凹凸が存在し、その中には 90° 以下の鋭角部がある。耐摩耗性部材として繰り返し／連続摺動を行った場合、このような鋭角部が存在するとそこから粒界相に亀裂が入り易くなり繰り返しまたは連続の摺動特性を劣化させてしまうことになる。

【 0 0 2 5 】

また、このような窒化チタン粒子が窒化ケイ素粒子や粒界相に固溶していると鋭角部の影響が大きいため窒化チタン粒子は、窒化ケイ素粒子および粒界相に固溶していない分散状態が好ましくなる。固溶の有無はTEMにより観察可能である。

【 0 0 2 6 】

鋭角部の測定方法としては、窒化チタン粒子を10000倍（ $1\mu\text{m}$ を 1cm で表示）の拡大写真により確認可能である。本発明の窒化チタン粒子は、このような測定方法を用いるとどの方向から測定したとしても、実質的に真球状もしくは限りなく真球に近い楕円形状に映し出され 90° 以下の鋭角部は確認されない。

【 0 0 2 7 】

このような窒化チタンを分散させた本発明の窒化ケイ素焼結体は粒界相の強化状態にばらつきがないことから各種耐摩耗性部材に適用可能であり、特にベアリングボールのように全面が摺動部となる軸受け部材に有効である。

【 0 0 2 8 】

次に、本発明の窒化ケイ素製耐摩耗性部材は、Si—希土類元素—Al—O—N系化合物からなる粒界相を2～20重量%含有している。粒界相の量が2重量%未満であると窒化ケイ素焼結体が十分緻密化しないことから気孔率を0.5%以下にし難くなる。

【 0 0 2 9 】

一方、粒界相の量が20重量%を超えるようであると、粒界相の量が過量になり窒化ケイ素焼結体の曲げ強度、破壊靱性、転がり寿命を低下させてしまう。

【 0 0 3 0 】

従って、Si—希土類元素—Al—O—N系化合物からなる粒界相の量は2～20重量%、好ましくは5～15重量%となる。

【 0 0 3 1 】

Si—希土類元素—Al—O—N系化合物からなる粒界相の形成方法としては特に限定されるものではないが、焼結助剤としてこのような粒界相を形成する成分を添加することが好ましく、希土類化合物およびアルミニウム化合物を添加することが効果的である。

【 0 0 3 2 】

希土類化合物は、希土類化合物であれば特に限定されるものではないが、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、ネオジウム (Nd)、ディスプロシウム (Dy)、エルビウム (Er) 等の酸化物、窒化物、硼化物、炭化物、珪化物の少なくとも1種からなり、特にSi—希土類元素—Al—O—N系粒界相を形成し易いことからイットリウム、セリウム、ネオジウム、サマリウム、エルビウムの酸化物が好ましい。

【 0 0 3 3 】

アルミニウム化合物としては、アルミニウムを含有していれば特に限定されるものではないが、アルミナ (酸化アルミニウム) および／または窒化アルミニウムが好ましい。これらのアルミニウム化合物は焼結時にSi—希土類元素—Al—O—N系化合物からなる粒界相を形成し易いと共に、特にアルミナと窒化アルミニウムの両方を添加する形態であるとよりSi—希土類元素—Al—O—N系化

合物からなる粒界相を形成し易くなる。なお、粒界相の構成成分についてはE P M A等により測定可能である。

【 0 0 3 4 】

希土類化合物、アルミニウム化合物の添加量は最終的に窒化ケイ素焼結体中のS i -希土類元素-A l -O -N系化合物からなる粒界相の量が2~20重量%であれば特に限定されるものではないが、希土類化合物については10重量%以下、アルミニウム化合物についても10重量%以下である。アルミニウム化合物の場合、酸化アルミニウムと窒化アルミニウムを併用する場合は窒化アルミニウムを5重量%以下が好ましく、さらに好ましくは3重量%以下である。

【 0 0 3 5 】

ここまでは本発明の窒化ケイ素製耐摩耗性部材に必須の構成である窒化チタン並びにS i -希土類元素-A l -O -N系化合物からなる粒界相について説明したが、本発明の窒化ケイ素製耐摩耗性部材を構成する窒化ケイ素焼結体に他の成分を添加させてよいことは言うまでもない。

【 0 0 3 6 】

例えば、更なる緻密化のためにマグネシウム、ハフニウム、ジルコニウム等の酸化物、窒化物、硼化物、珪化物を添加することも効果的である。特に酸化マグネシウムは緻密化に効果的である。

【 0 0 3 7 】

気孔率については0.5%以下、さらには0.3%以下が好ましく、気孔の長軸径については2 μ m以下、さらに好ましくは1 μ m以下である。気孔率および気孔の長軸径が範囲外であると曲げ強度や転がり寿命が低下することになる。

【 0 0 3 8 】

次に製造方法について説明する。本発明の窒化ケイ素製耐摩耗性部材は前述のような所定の窒化チタン粒子と所定の粒界相の構成が得られれば製造方法は限定されるものではないが、例えば次の方法が有効である。

【 0 0 3 9 】

まず、窒化ケイ素原料粉末については α 相型のものと β 相型のものとが知られているが、本発明における窒化ケイ素焼結体としては、 α 相型のものが適しており

、窒化ケイ素原料粉末中 α 相が90重量%以上、さらには95重量%以上存在しているものが好ましい。

【0040】

窒化ケイ素原料粉末の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$ である。

窒化ケイ素原料粉末中の酸素含有量については1.7重量%以下、好ましくは $0.5\sim 1.5$ 重量%以下となる。

【0041】

平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下並びに酸素含有量が1.7重量%以下の微細かつ不純物の少ない窒化ケイ素粉末を用いることにより気孔率および最大気孔径が小さい高強度の窒化ケイ素焼結体を得易くなる。

【0042】

窒化チタンの原料粉末については、最終的に窒化チタンの長軸径を $1\mu\text{m}$ 以下にできるチタン化合物であれば特に限定されるものではないが、好ましくは平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。特に、チタンの窒化物以外の化合物、例えば酸化チタンのように焼結時の反応により窒化チタンに変換する化合物の場合は平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細な粉末を用いた方が好ましく、最終的な窒化ケイ素焼結体中の窒化チタンの長軸径を $1\mu\text{m}$ 以下にし易くなる。

【0043】

希土類化合物およびアルミニウム化合物、もしくはその他の添加物についても平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以下の微細な粉末を用いることが好ましい。

【0044】

各種原料粉末は、繊維やウイスキーのような表面にトゲ状の凸部を有するものではなく粉末状のものを用いることが好ましい。前述のように繊維やウイスキーを用いると耐摩耗性部材となったときに摺動面に繊維やウイスキーが剥き出しになってしまう摺動時に繊維やウイスキーのトゲ状凸部が存在すると相手部材への攻撃性が高まってしまうと共に、トゲ状凸部が破壊起点となってしまう転がり寿命などの耐摩耗性が劣化してしまう。

特に、窒化チタン形成成分であるチタン化合物は、窒化ケイ素や粒界相に悪影響を与えるため繊維やウイスキーは好ましくない。

【 0 0 4 5 】

各種原料粉末を所定量添加混合した後、所定形状に成形し、脱脂を行い脱脂成形体を製造する。原料粉の混合においては特にチタン化合物が均一分散されるよう混合する。このとき、チタン化合物を複数回、好ましくは3回以上に分けて添加することにより、チタン化合物どうしの凝集を防ぎ、単独に分散している状態を形成し易くなる。特に複数回に分けて添加する際、各30分以上間隔を空けて添加すると効果的である。

【 0 0 4 6 】

この脱脂成形体を焼結する際、まず1300～1450℃で所定時間保持処理した後、1600～1900℃で焼結を行うことになる。

1300～1450℃での保持時間は30～120分、好ましくは50～90分である。このような保持時間を設けることにより、窒化チタン粒子を丸みを帯びた形状にすることが可能となる。また、同時に、各窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差を $0.2\mu\text{m}$ 以下に抑えることが可能となる。

【 0 0 4 7 】

保持処理温度が1300℃未満であった場合、チタン化合物の窒化チタンへの変換にばらつきが生じてしまい窒化ケイ素焼結体の強度が低下してしまう。逆に保持温度が1450℃を超えてしまうと本焼結と実質的に変わりなくなってしまい、保持時間を設ける効果が少なくなり、こちらに関しても窒化ケイ素焼結体の強度を向上させる効果が低下してしまう。

【 0 0 4 8 】

保持時間についても30～120分程度が好ましく、上記の保持温度と合せて保持処理を行うことにより丸みを帯びた窒化チタンを形成することが可能となる。

例えば、酸化チタン等のチタン化合物を窒化反応により窒化チタンにする場合、保持温度や保持時間が異なると、窒化チタンへの変換状態にばらつきが生じてしまい窒化ケイ素焼結体の強度等各種特性を劣化させてしまう。

【 0 0 4 9 】

つまり、所定の保持時間・温度からなる保持処理を設けることによりチタン化合物を窒化チタンへ変換状態のばらつきを抑えることが可能となり、各窒化チタン

のサイズのばらつきを抑えることが可能となり、窒化チタンの長軸径を $1\mu\text{m}$ 以下にすると共に長軸径と短軸径の差を $0.2\mu\text{m}$ 以下に抑えることが可能となる。

【0050】

このとき保持処理時の雰囲気としては1気圧以下の不活性雰囲気中が望ましい。特に気圧が0.5気圧以下であると成形体中から不要な気体成分、例えば窒化ケイ素成形体を作製するために添加されている有機物の脱脂処理で残存した微量の炭素成分を抜け易くできることから気孔率の小さい焼結体を得易くなる。

【0051】

このような保持処理の後、 $1600\sim 1900^{\circ}\text{C}$ で焼結することにより窒化ケイ素焼結体を得ることが可能となる。この焼結については常圧焼結、加圧焼結（ホットプレス）、雰囲気加圧焼結、HIP（ホットアイソスタティックプレス）焼結など様々な焼結方法が適用可能であり、常圧焼結後さらにHIP処理を行うなど複数の方法を組合せることも可能である。

【0052】

特に、ベアリングボールのような軸受け部材に適用する場合は、常圧焼結後さらにHIP処理を行うことが有効であり、HIP処理は300気圧以上、 $1600\sim 1850^{\circ}\text{C}$ の条件で行うことが好ましい。

【0053】

このように本発明においては、チタン化合物の複数回に分けた添加混合、並びに焼結前の保持処理により窒化チタンの長軸径並びに長軸径と短軸径の差を改善することが可能となる製造方法をも見出したものである。

【0054】

なお、耐摩耗性部材に適用する際は、必要に応じて表面研磨や被覆処理などの仕上げ加工を行うことは言うまでもない。言い換えると、窒化ケイ素焼結体があるまま耐摩耗性部材として使用可能な場合は、窒化ケイ素焼結体＝窒化ケイ素製耐摩耗性部材となる。

【0055】

【実施例】

実施例1

酸素量1.3重量%、 α 相型窒化ケイ素97%を含む平均粒径 $0.55\mu\text{m}$ の Si_3N_4 （窒化ケイ素）原料粉末87.5重量%に、焼結助剤として平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の Y_2O_3 （酸化イットリウム）粉末5重量%、平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の Al_2O_3 （アルミナ）粉末3重量%、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の AlN （窒化アルミニウム）粉末3重量%、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の TiO_2 （酸化チタン）粉末を窒化チタン換算で1.5重量%を30分間隔で3回に分けて添加し、エチルアルコール中で窒化ケイ素ボールを用いて72時間湿式混合したのち乾燥して原料混合体を調製した。

【 0 0 5 6 】

次に得られた原料粉末混合体に有機バインダを所定量添加し調合造粒粉としたのち、 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ の成形圧力でプレス成形し、曲げ強度測定用サンプルとして $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times$ 厚さ 5mm 、転がり寿命測定用サンプルとして直径 $80\text{mm} \times$ 厚さ 6mm の円柱状成形体を多数製作した。

【 0 0 5 7 】

次に得られた各成形体を 450°C の空気気流中において4時間脱脂したのち、窒素ガス雰囲気中 0.1 気圧にて $1350^\circ\text{C} \times 1$ 時間の保持処理後、窒素ガス雰囲気中 $1750^\circ\text{C} \times 4$ 時間焼結した。次に得られた焼結体を窒素ガス雰囲気中 1000 気圧にて $1700^\circ\text{C} \times 1$ 時間のHIP処理を行い実施例1に係わる窒化ケイ素焼結体を調製した。

【 0 0 5 8 】

比較例1～3

比較例1として TiO_2 を添加しない点以外は実施例1と同一条件で窒化ケイ素焼結体を調製した。また、比較例2として TiO_2 について平均粒径 $2\mu\text{m}$ の粉末を使用した点以外は実施例1と同一条件で窒化ケイ素焼結体を調製した。比較例3として酸素量1.7重量%、 α 相型窒化ケイ素91%を含む平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の Si_3N_4 （窒化ケイ素）原料粉末を使用した点並びに TiO_2 粉末を一度に全部添加した以外は実施例1と同一条件で比較例3に係わる窒化ケイ素焼結体を調製した。

【 0 0 5 9 】

こうして得られた実施例1、比較例1～3に係わる窒化ケイ素焼結体については気孔率、最大気孔径、窒化チタン分散粒子の粒径範囲（長軸径の最小値～最大値）、窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差、室温での3点曲げ強度、マイクロイ

ンデンテーション法における新原方式による破壊靱性値、およびスラスト型軸受試験機を用い、相手材をSUJ2製鋼球、荷重400kg、回転数1200rpm、タービン油の油浴潤滑条件下で 1×10^8 回まで行い、窒化ケイ素円板の表面が剥離するまでの転がり寿命（繰返し転がり寿命）を測定し表1に示す結果を得た。

【0060】

気孔率、最大気孔径、窒化チタンの分散粒子の粒径範囲（長軸径の最小値～最大値を表示）、窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差については、任意の単位面積 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ として表面1ヶ所、断面2ヶ所の合計3ヶ所の拡大写真を撮り、各単位面積当たりの平均値により示した。

【0061】

なお、窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差の測定に関しては、任意の単位面積中、最も大きな長軸径を有する窒化チタン粒子について測定した。これは、長軸径が最も小さなものは、もともと長軸径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下であるためである。

【0062】

【表1】

試料	気孔率 (%)	最大 気孔 (μm)	窒化チタン粒子 の粒径範囲 (μm)	窒化チタン粒子の 長軸径と短軸径 の差(μm)	三点 曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	転がり寿命 (回)
実施例1	0.1	1	0.05~0.5	0.2	1200	7.5	$>1 \times 10^8$
比較例1	0.1	1	—	—	1000	6.5	1×10^6
比較例2	0.1	1	0.2~2.5	1.5	980	6.4	2×10^6
比較例3	0.4	2	0.08~0.7	0.5	900	5.9	9×10^5

【0063】

表1から分かる通り、実施例1の窒化ケイ素焼結体は3点曲げ強度、破壊靱性値、転がり寿命のいずれも優れた特性を示すことが分かった。また、窒化チタンどうしの凝集も見られず、粒界相はSi-Y-Al-O-N系化合物により形成されていた。さらに、粒界相中にチタン化合物は固溶していないなかった。

【0064】

これに対し、比較例1は窒化チタンを含有していないことから特性が劣っている。また、比較例2のように窒化チタンを含有していたとしても長軸径が $1 \mu\text{m}$ を超えるようなサイズであると特性が低下することが分かる。これは粒界相中に

存在する窒化チタンが大きすぎるため粒界相の結合力に悪影響を与えているためであると考えられる。

【0065】

一方、比較例3の窒化ケイ素焼結体は窒化ケイ素原料粉末の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ と本発明の好ましい範囲 $1\mu\text{m}$ を超えているため気孔率が劣化すると共に最大気孔径も劣化してしまったため、窒化チタンの形状が類似していたとしても特性が劣化してしまったものとする。また、一度に全部の TiO_2 粉末を添加混合したため一部の窒化チタンが凝集しており、窒化チタン粒子の長軸径は $1\mu\text{m}$ を超えさらに長軸径と短軸径の差が $0.2\mu\text{m}$ を超えたことが特性劣化の原因と考える。

【0066】

なお、表1中には示していないが、実施例1、比較例2、比較例3の窒化チタンはいずれも添加した酸化チタンが窒化されたものであるため角のない丸みを帯びた形状であった。また、実施例1のものは表1中に示したように窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差は $0.2\mu\text{m}$ であった。これは、 TiO_2 粉末が窒化される際、保持処理を行ったためほぼ均一に窒化されたためであると考えられ、窒化チタン粒子が実質的に真球形状もしくは限りなく真球に近い楕円形状になったものと考えられる。

【0067】

実施例1B

実施例1で作製した調合造粒粉を使用して金型にて球形に予備成形した後、 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ の成形圧でラバープレスを行い、圧碎強度および転がり寿命測定用サンプルとして直径 11mm の球状成形体を多数製作した。この成形体を実施例1と同一条件で脱脂、保持処理、焼結、HIP処理し緻密な焼結体を得た。次にHIP処後の焼結体を研磨加工し、直径が 9.52mm 、表面粗さ $0.01\mu\text{mRa}$ のボールに加工してベアリングボールとして使用可能な窒化ケイ素製耐摩耗性部材を調製した。表面粗さRaは触針式表面粗さ測定器によりボールの赤道を測定して求めた中心線平均粗さとして評価した。

【0068】

比較例4～6

比較例 4 として比較例 1 で作製した調合造粒粉、比較例 5 として比較例 2 で作製した調合造粒粉、比較例 6 として比較例 3 で作製した調合造粒粉をそれぞれ使用した点以外は実施例 2 と同一条件でボールに加工して比較例 4 ～ 6 に係わる窒化ケイ素製耐摩耗性部材をそれぞれ調製した。

【 0 0 6 9 】

こうして得られた実施例 1 B、比較例 4 ～ 6 に係わる窒化ケイ素製耐摩耗性部材について気孔率、最大気孔径、窒化チタンの分散粒子の粒径範囲（長軸径の最小値～最大値を表示）、窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差、室温での圧砕強度、マイクロインデンテーション法における新原方式による破壊靱性値、およびスラスト型軸受試験機を用い、相手材が SUJ2 鋼製の平板上を回転させる方法で、荷重は一球あたり最大接触応力 5.9 GPa、回転数 1200 rpm、タービン油の油浴潤滑条件下で最高 400 時間まで行い、窒化ケイ素ボールの表面が剥離するまでの転がり寿命を測定し表 2 に示す結果を得た。

【 0 0 7 0 】

なお、気孔率、最大気孔径、窒化チタン分散粒子の粒径範囲（長軸径の最小値～最大値）、窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差については、実施例 1 同様に任意の単位面積 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ として表面 1 ケ所、断面 2 ケ所の合計 3 ケ所選択し、各単位面積当たりの平均値を示した。

【 0 0 7 1 】

また、破壊靱性値の測定には上下面にポリッシュ加工を施すことにより平面部を形成して測定した。

【 0 0 7 2 】

【表 2】

試料	気孔率 (%)	最大 気孔 (μm)	窒化チタン粒子 の粒径範囲 (μm)	窒化チタン粒子の 長軸径と短軸径 の差(μm)	圧砕 強度 (MPa)	破壊靱性値 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	転がり寿命 (hr)
実施例 1 B	0.1	1	0.05～0.5	0.2	270	7.3	>400
比較例 4	0.1	1	—	—	230	6.3	300
比較例 5	0.1	1	0.2～2.5	1.7	220	6.3	350
比較例 6	0.4	2	0.08～0.7	0.6	200	5.7	200

【 0 0 7 3 】

表2から分かる通り、実施例1Bのベアリングボール用窒化ケイ素製耐摩耗性部材は圧碎荷重、破壊靱性、転がり寿命とも優れた特性を示すことが分かった。

また、窒化チタンどうしの凝集も見られず、粒界相は $\text{Si}-\text{Y}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 系化合物により形成されていた。さらに粒界相中にチタン化合物は固溶していなかった。

【0074】

これに対し、比較例4、比較例5、比較例6はいずれも実施例1Bより特性が劣っている。これは比較例1～3と同様の理由である。

このように本発明の窒化ケイ素製耐摩耗性部材は、ベアリングボールのような球状の形成を有するものに対しても有効であることが分かった。

【0075】

なお、実施例1と実施例1Bにおいて同様の測定項目、例えば破壊靱性値を測定した際、若干、測定値に差があるがこれは焼結体の形状の違いによるものである。

【0076】

実施例2～24および比較例7～15

実施例2～24として実施例1において使用した窒化ケイ素原料粉末と、 Y_2O_3 粉末と、 Al_2O_3 粉末と、 AlN 粉末と、 TiO_2 粉末の他に表3に示す平均粒径 $0.9\sim 1.0\mu\text{m}$ の各種希土類酸化物粉末、および平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の MgO 粉末と平均粒径 $0.4\sim 0.5\mu\text{m}$ の各種チタン化合物粉末を表3に示す組成比となるように調合して原料混合体をそれぞれ調製した。但し、 TiO_2 粉末および各種チタン化合物粉末については窒化チタン換算の量とすると共に、凝集し難くするために30分毎に3回に分けて添加混合した。

【0077】

次に得られた各原料混合体を実施例1と同一条件で成形脱脂処理した後、窒素ガス雰囲気中 0.1 気圧にて $1350^\circ\text{C}\times 1$ 時間の途中保持処理後、表3に示す条件で焼結、HIP処理して、それぞれ実施例2～24に係わる窒化ケイ素焼結体を製造した。

【0078】

一方比較例 7 として、焼結する際に 1300～1450℃での途中保持を入れないで焼結した点以外は実施例 1 と同一条件で比較例 5 に係わる窒化ケイ素焼結体を製造した。

また、比較例 8～14 として表 3 に示すように Y_2O_3 を過少量に添加したもの（比較例 8）、 Y_2O_3 を過量に添加したもの（比較例 9）、 TiO_2 を過少量に添加したもの（比較例 10）、 TiO_2 を過量に添加したもの（比較例 11）、 Al_2O_3 を添加しないもの（比較例 12）、 Al_2O_3 を過量に添加したもの（比較例 13）、 AlN を過量に添加したもの（比較例 14）、 MgO を過量に添加したもの（比較例 15）の原料混合体をそれぞれ調製した。

【0079】

次に得られた各原料混合体を実施例 2 と同一条件で成形脱脂処理した後、窒素ガス雰囲気中 0.1 気圧にて 1350℃×1 時間途中保持処理後、表 3 に示す条件で焼結、HIP 処理して、それぞれ比較例 7～15 に係わる窒化ケイ素焼結体を製造した。

【0080】

こうして製造した各実施例および比較例に係わる各窒化ケイ素焼結体について、実施例 1 と同一条件で気孔率、最大気孔径、窒化チタンの分散粒子の粒径範囲（長軸径の短軸径～長軸径）、窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差、室温での 3 点曲げ強度、破壊靱性値、および繰り返し転がり寿命を測定し表 3 に示す結果を得た。

【0081】

【表 3】

試料	原料組成(重量%)				窒化チタン源	MgO	焼結条件		HIP条件		気孔率	最大気孔 (μm)	窒化チタン粒子の 粒径範囲 (μm)	窒化チタン粒子の 長軸径と短軸径 の差(μm)	三点 曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	軸方向寿命 (回)	
	Si_3N_4	希土類酸化物	Al_2O_3	AIN			温度 \times 時間 \times 圧力 ($^{\circ}\text{C}$) \times (hr) \times (atm)	温度 \times 時間 \times 圧力 ($^{\circ}\text{C}$) \times (hr) \times (atm)	(%)	(μm)								
実 施 例	2	87.5	Y_2O_3	5	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 7	—	0.2	1.5	0.05 \sim 0.5	0.2	1050	7.0	$>1\times 10^8$	
	3	88.8	Y_2O_3	5	3	TiO_2	0.2	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.3	0.1	1150	6.9	$>1\times 10^8$	
	4	84	Y_2O_3	5	3	TiO_2	5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	1	0.05 \sim 1.0	0.1	1250	7.2	$>1\times 10^8$	
	5	86.9	Y_2O_3	5	0.1	TiO_2	3	—	1850 \times 4 \times 7	1800 \times 1 \times 1000	0.06	1	0.05 \sim 0.6	0.2	1040	6.9	$>1\times 10^8$	
	6	86.5	Y_2O_3	5	5	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 300	0.04	1	0.05 \sim 0.5	0.2	1160	7.0	$>1\times 10^8$	
	7	86.5	Y_2O_3	5	5	TiO_2	1.5	—	1800 \times 4 \times 0.1	1800 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.5	0.2	1200	6.9	$>1\times 10^8$	
	8	86.5	Y_2O_3	5	2	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.5	0.1	1300	7.4	$>1\times 10^8$	
	9	89.5	Y_2O_3	5	4	—	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.6	0.05 \sim 0.5	0.1	1210	6.9	$>1\times 10^8$
	10	97	Y_2O_3	0.5	2	—	TiO_2	0.5	—	1800 \times 4 \times 7	1850 \times 1 \times 1000	0.07	1	0.05 \sim 0.5	0.2	1020	6.8	$>1\times 10^8$
	11	75	Y_2O_3	10	5	TiO_2	5	—	1700 \times 4 \times 0.1	1800 \times 1 \times 1000	0.06	0.5	0.07 \sim 1.0	0.2	1030	6.7	$>1\times 10^8$	
	12	87	Y_2O_3	5	3	TiO_2	1	1	1700 \times 4 \times 0.1	1800 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.5	0.2	1280	7.2	$>1\times 10^8$	
	13	86	Y_2O_3	5	3	TiO_2	1	2	1750 \times 4 \times 7	—	0.3	1.5	0.05 \sim 0.5	0.1	1080	6.8	$>1\times 10^8$	
	14	86	Y_2O_3	5	3	TiO_2	1	2	1700 \times 4 \times 0.1	1850 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.4	0.1	1250	7.0	$>1\times 10^8$	
	15	87.5	Y_2O_3	5	3	TiC	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.5	0.1	1190	7.2	$>1\times 10^8$	
	例	16	87.5	Y_2O_3	5	3	TiN	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.06	0.5	0.1 \sim 1	0.1	1100	6.9	$>1\times 10^8$
17		87.5	Y_2O_3	5	3	TiB_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.1 \sim 0.8	0.1	1110	6.8	$>1\times 10^8$	
18		87.5	Y_2O_3	5	3	TiSi_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.1 \sim 0.8	0.1	1100	6.6	$>1\times 10^8$	
19		87.5	Ce_2O_3	5	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.5	0.1	1150	6.9	$>1\times 10^8$	
20		87.5	Nd_2O_3	5	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.5	0.1	1160	6.8	$>1\times 10^8$	
21		87.5	Sm_2O_3	5	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.5	0.1	1100	6.7	$>1\times 10^8$	
22		87.5	Dy_2O_3	5	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.5	0.1	1190	7.0	$>1\times 10^8$	
23		85	Er_2O_3	7.5	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.05	0.5	0.05 \sim 0.5	0.1	1200	7.2	$>1\times 10^8$	
24		87.5	Yb_2O_3	5	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 7	1700 \times 1 \times 1000	0.1	0.5	0.05 \sim 0.5	0.1	1120	6.9	$>1\times 10^8$	
比較例		7	87.5	Y_2O_3	5	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.1	1	0.3 \sim 1.5	1.2	1100	6.7	8×10^5
		8	92.3	Y_2O_3	0.2	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	2.2	3	0.08 \sim 1.5	0.2	700	5.1	6×10^3
		9	77.5	Y_2O_3	15	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.1	1	0.05 \sim 0.3	0.2	920	5.8	8×10^4
		10	88.9	Y_2O_3	5	3	TiO_2	0.1	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.1	1	0.05 \sim 0.3	0.2	1050	6.1	2×10^5
		11	82	Y_2O_3	5	3	TiO_2	7	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.1	1.5	0.05 \sim 1.5	0.8	1000	6.5	9×10^5
例		12	90.5	Y_2O_3	5	—	TiO_2	1.5	—	1880 \times 4 \times 9	1700 \times 1 \times 1000	1	2	0.07 \sim 1.0	0.2	850	5.9	5×10^5
	13	83.5	Y_2O_3	5	7	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 7	1700 \times 1 \times 1000	0.1	1	0.05 \sim 0.5	0.2	900	5.8	6×10^5	
	14	83.5	Y_2O_3	5	3	TiO_2	1.5	—	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.1	1	0.05 \sim 0.5	0.2	900	5.6	9×10^5	
15	83.5	Y_2O_3	5	7	TiO_2	1.5	4	1750 \times 4 \times 0.1	1700 \times 1 \times 1000	0.1	1.5	0.05 \sim 0.5	0.2	970	6.0	7×10^5		

【0082】

表3から分かる通り、本発明の実施例に係る窒化ケイ素焼結体は優れた特性を示すものである。表中には示していないが、粒界相はいずれもSi-希土類元素-Al-O-N系化合物から形成されていた。MgOを添加した実施例では粒界相はSi-希土類元素-Al-Mg-O-N系化合物で形成されていた。また、いずれも窒化チタン粒子の凝集および固溶は確認されず単独で分散しており、長軸径と短軸径の差も $0.2\mu\text{m}$ 以下であった。

【0083】

なお、あらかじめ窒化チタン粒子を添加した実施例16はチタン化合物の窒化反応が行われないため原料粉末として添加時の粒径に影響を受けることから、チタン化合物として窒化チタンを用いる場合は予め長軸径を $1\mu\text{m}$ 以下に制御したものをを用いることが好ましいことが分かった。

【0084】

本発明の範囲内のものは、いずれも繰り返し転がり寿命が 1×10^8 回以上と優れていることが分かる。また、破壊靱性値は $6.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上と高く、3点曲げ強度についても1050MPa以上と高強度のものが得られている。

それに対し、比較例のものはいずれも本発明の窒化ケイ素焼結体より特性が劣っている。

【0085】

実施例2B～24Bおよび比較例7B～15B

実施例2B～24Bとして表4に示すように実施例2～24で作製した調合造粒粉をそれぞれ使用した点および焼結、HIP処理した点以外は実施例1Bと同一条件でベアリングボールにして実施例2B～24Bに係わる窒化ケイ素焼結体を製造した。

【0086】

一方、比較例7Bとして、焼結する際に1300～1450℃での途中保持処理を行わないで焼結した点以外は表4に示すように実施例1Bと同一条件で比較例7Bに係わる窒化ケイ素焼結体を製造した。

【0087】

また、比較例 8 B ～ 1 5 B として表 4 に示すように比較例 8 ～ 1 5 で作製した調合造粒粉をそれぞれ使用した点および焼結、H I P 処理した点以外は実施例 2 と同一条件でベアリングボールにして比較例 8 B ～ 1 5 B に係わる窒化ケイ素焼結体を製造した。

【 0 0 8 8 】

こうして製造した各実施例および比較例に係わる各窒化ケイ素焼結体について、実施例 2 と同一条件で気孔率、最大気孔径、窒化チタンの分散粒子の粒径範囲（長軸径の最小値～最大値）、窒化チタン粒子の長軸径と短軸径の差、圧碎強度、破壊靱性値、および転がり寿命を測定し表 4 示す結果を得た。

【 0 0 8 9 】

【表 4】

試料	原 料 組 成 (重量%)					焼結条件 温度×時間×圧力 (℃×(hr)×(atm))	HIP 条件 温度×時間×圧力 (℃×(hr)×(atm))	気孔率 (%)	最大 気孔 (μm)	窒化チタン粒子 の粒径範囲 (μm)	窒化チタン粒子の 長軸径と短軸径 の差(μm)	圧砕 強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})	耐力/寿命 (hr)				
	Si ₃ N ₄	希土類酸化物	Al ₂ O ₃	AIN	窒化チタン源										MgO			
実 施	2B	87.5	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×7	—	0.15	1.5	0.05~0.4	0.2	245	6.9	>400	
	3B	88.8	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 0.2	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.06	0.5	0.04~0.3	0.1	260	6.7	>400	
	4B	84	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.05	1	0.05~0.9	0.1	285	7.1	>400	
	5B	86.9	Y ₂ O ₃	5	0.1	5	TiO ₂ 3	—	1850×4×7	1800×1×1000	0.05	0.8	0.05~0.5	0.2	230	6.8	>400	
	6B	86.5	Y ₂ O ₃	5	5	2	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×300	0.05	1	0.05~0.5	0.2	265	6.9	>400	
	7B	86.5	Y ₂ O ₃	5	5	2	TiO ₂ 1.5	—	1600×4×0.1	1600×1×1000	0.05	0.5	0.05~0.5	0.2	275	6.7	>400	
	8B	86.5	Y ₂ O ₃	5	2	5	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.04	0.3	0.05~0.5	0.1	300	7.2	>400	
	9B	89.5	Y ₂ O ₃	5	4	—	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.06	0.6	0.05~0.5	0.1	280	6.8	>400	
	10B	97	Y ₂ O ₃	0.5	2	—	TiO ₂ 0.5	—	1800×4×7	1850×1×1000	0.06	1	0.04~0.5	0.2	240	6.7	>400	
	11B	75	Y ₂ O ₃	10	5	5	TiO ₂ 5	—	1700×4×0.1	1600×1×1000	0.05	0.5	0.07~0.9	0.2	235	6.6	>400	
例	12B	87	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 1	1	1700×4×0.1	1600×1×1000	0.06	0.5	0.05~0.5	0.2	285	7.1	>400	
	13B	86	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 1	2	1750×4×7	—	0.3	1.5	0.05~0.5	0.1	250	6.7	>400	
	14B	86	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 1	2	1700×4×0.1	1650×1×1000	0.06	0.5	0.05~0.4	0.1	289	6.9	>400	
	15B	87.5	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiC	1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.05	0.4	0.05~0.5	0.1	270	7.1	>400
	16B	87.5	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiN	1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.05	0.6	0.1~1	0.1	255	6.8	>400
	17B	87.5	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiB ₂	1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.05	0.5	0.1~0.8	0.1	260	6.6	>400
	18B	87.5	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiSi ₂	1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.05	0.5	0.1~0.7	0.1	260	6.5	>400
	19B	87.5	Ce ₂ O ₂	5	3	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.05	0.4	0.05~0.5	0.1	275	6.7	>400	
	20B	87.5	Nd ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.06	0.5	0.05~0.5	0.1	270	6.7	>400	
	21B	87.5	Sm ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.05	0.5	0.05~0.5	0.1	255	6.6	>400	
較 比	22B	87.5	Dy ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.05	0.5	0.05~0.5	0.1	285	6.9	>400	
	23B	85	Er ₂ O ₃	7.5	3	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.05	0.5	0.05~0.6	0.1	290	7.0	>400	
	24B	87.5	Yb ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×7	1700×1×1000	0.05	0.5	0.05~0.5	0.1	270	6.7	>400	
	7B	87.5	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.06	1	0.3~1.5	1.2	260	6.5	365	
	8B	92.3	Y ₂ O ₃	0.2	3	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	2.3	3	0.08~1.5	0.2	155	5.0	75	
例	9B	77.5	Y ₂ O ₃	15	3	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.1	1	0.05~0.4	0.2	220	5.6	150	
	10B	88.9	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 0.1	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.1	1	0.05~0.3	0.2	240	5.9	330	
	11B	82	Y ₂ O ₃	5	3	3	TiO ₂ 7	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.2	1.5	0.05~1.5	0.8	230	6.4	378	
	12B	90.5	Y ₂ O ₃	5	—	3	TiO ₂ 1.5	—	1850×4×8	1700×1×1000	1	2	0.06~1.0	0.2	180	5.8	167	
	13B	83.5	Y ₂ O ₃	5	7	3	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×7	1700×1×1000	0.1	1	0.05~0.5	0.2	200	5.7	180	
14B	83.5	Y ₂ O ₃	5	3	7	TiO ₂ 1.5	—	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.1	1	0.05~0.5	0.2	200	5.4	205		
15B	83.5	Y ₂ O ₃	5	7	3	TiO ₂ 1.5	4	1750×4×0.1	1700×1×1000	0.1	1.5	0.05~0.5	0.2	215	5.8	194		

【 0 0 9 0 】

表 4 から分かる通り、本発明の実施例に係るベアリングボールは優れた特性を示すことが確認された。表中には示していないが、粒界相はいずれも S i - 希土類元素 - A l - O - N 系化合物から形成されていた。MgO を添加した実施例では粒界相は S i - 希土類元素 - A l - M g - O - N 系化合物で形成されていた。また、いずれも窒化チタン粒子の凝集および固溶は確認されず単独で分散しており、長軸径と短軸径の差も $0.2\mu\text{m}$ 以下であった。

【 0 0 9 1 】

なお、あらかじめ窒化チタン粒子を添加した実施例 1 6 B はチタン化合物の窒化反応が行われなため原料粉末として添加時の粒径に影響を受けることから、チタン化合物として窒化チタンを用いる場合は予め長軸径を $1\mu\text{m}$ 以下に制御したものをを用いることが好ましいことが分かった。

【 0 0 9 2 】

それに対し、比較例のものはいずれも特性が劣っていた。これは比較例 7 ~ 1 5 のものと同様の理由によるものと考えられる。

以上のように、本発明の窒化ケイ素製耐摩耗性部材は、板状並びにベアリングボールのような球状体として使用したとしても優れた強度、破壊靱性値、転がり寿命を示すものと言える。

【 0 0 9 3 】

【発明の効果】

本発明のように、窒化チタンを所定量含有すると共に、その長軸径を $1\mu\text{m}$ 以下に制御すること、並びに粒界相を所定の組成にすることにより強度、破壊靱性、転がり寿命等耐摩耗性部材として優れた特性を得ることが可能となる。

特に、焼結時に $1300\sim 1450^{\circ}\text{C}$ で $30\sim 120$ 分程度の保持処理を設けることにより窒化チタン粒子の長軸径を制御し易くなると共に、長軸径と短軸径の差が $0.2\mu\text{m}$ 以下の角の無い丸みを帯びた実質的に真球状の粒子にすることが可能となる。

このような窒化ケイ素焼結体は各種耐摩耗性部材に有効であり、特に転がり寿命に優れることからベアリングボールのように全面を摺動面とする耐摩耗性部材に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ベアリングボールなどの各種耐摩耗性部材に関し、強度、破壊靱性、転がり寿命に優れた特性を示す窒化ケイ素製耐摩耗性部材並びにその製造方法を提供する。

【解決手段】 窒化チタン粒子を0.2～5重量%、粒界相をS i -希土類元素-A l -O -N化合物で形成した窒化ケイ素焼結体を耐摩耗性部材に適用する。成形体を所定温度で保持処理することにより窒化チタンの長軸径を $1\mu\text{m}$ 以下に制御する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-073409
受付番号	50000314858
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 3月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 3月16日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

氏 名 株式会社東芝